

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018540

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430737
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2004/018540

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

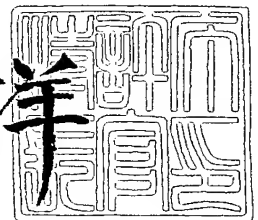
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 3 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 0 7 3 7]

出 願 人 日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 2 6 3 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-02499
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/63
B01J 23/89
B01J 35/04
B01D 53/34

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 若松 広憲

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 中村 雅紀

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 菅 克雄

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 関場 徹

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100083806
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 秀和
【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】
【識別番号】 100068342
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】
【識別番号】 100100712
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】
【識別番号】 100087365
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】
【識別番号】 100100929
【弁理士】
【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100095500
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707400

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt 及び Au から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属 A と、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属化合物 B とを同一多孔質担体上に担持してなり、一部又は全ての前記貴金属 A と前記遷移金属化合物 B とが複合物を形成していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記排ガス浄化用触媒に含まれる前記貴金属 A と前記遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属元素との重量比 B_w/A_w が、0.01～35であることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

前記貴金属 A 量が、前記排ガス浄化用触媒 1 [L] あたり 0.7 [g] 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

前記貴金属 A 量が、前記排ガス浄化用触媒 1 [L] あたり 0.4 [g] 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】

前記多孔質担体は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd から選ばれた希土類元素 C を少なくとも一種以上含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載された排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】

前記貴金属 A と前記遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属元素との粒子径の比 B_r/A_r が、0.5～100であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載された排ガス浄化用触媒。

【請求項 7】

前記多孔質担体に含まれる前記希土類元素 C と、前記遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属元素との重量比 C_w/B_w が、0.1～5であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 8】

前記遷移金属化合物 B の一部がメタル状態であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載された排ガス浄化用触媒。

【請求項 9】

前記遷移金属化合物 B に対する前記メタル状態の遷移金属の割合が、5 [%] 以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の排ガス浄化用触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】排ガス浄化用触媒

【技術分野】

【0001】

この発明は排ガス浄化用触媒に関し、特に内燃機関から排出される排ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物等を浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排ガス規制は世界的に拡大している。日本においても、2000年からガソリン車の排ガスの規制強化が行われていることから、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等の貴金属粒子を多孔体酸化物であるアルミナ（ Al_2O_3 ）等の担体に担持させ、コージェライト製のハニカム等の基材に担体をコーティングした触媒が、燃料改質触媒、自動車排ガス浄化用触媒を目的として開発が進められ、使用されている。

【0003】

ここで、排ガスの規制強化に対応して自動車1台あたりに使用される触媒量が増加していることから、自動車1台あたりに使用される貴金属量も増加しているため、自動車のコストの増加につながるという問題がある。また、昨今のエネルギー資源問題、二酸化炭素排出に伴う地球温暖化問題の解決する手段として注目されている燃料電池技術においても触媒として貴金属が使用されているため、資源枯渇の問題がある。このため、触媒に使用する貴金属量を減らす必要がある。

【0004】

貴金属の触媒活性は、貴金属を用いた反応が貴金属表面で反応が進む接触反応であるため、貴金属の持つ表面積にほぼ比例する。このため、少ない貴金属量から最大限の触媒活性を得るためには、粒子径が小さく高比表面積の貴金属粒子を作製する必要がある。

【0005】

しかしながら、貴金属粒子径1[nm]以下の微粒子の場合には、貴金属粒子の表面反応性が高く、大きな表面エネルギーを持っているため非常に不安定であり、貴金属粒子は互いに接近して凝集（シンタリング）しやすい。特に、Ptは加熱すると凝集が著しいことから、担体上に分散担持しても凝集して粒子径が大きくなり、触媒活性が低下する。自動車用の触媒は通常800～900[℃]、場合によっては1000[℃]を越える高温にさらされるため、微粒子の状態触媒活性を維持するのは困難である。このため、少ない貴金属量で排ガス浄化触媒を成立させる上での最大の難点となっている。

【0006】

一方、貴金属の使用を制限するため、貴金属以外の安価な触媒材料の開発も求められている。例えば、遷移金属などを触媒材料として使用できれば、コストを大幅に低減できる可能性がある。これまでも、貴金属と共に他の金属を使用した触媒が提案されている。例えば、活性アルミナに、セリウム（Ce）、ジルコニウム（Zr）、鉄（Fe）及びニッケル（Ni）から選ばれる少なくとも一種と、さらに必要によりネオジム（Nd）、ランタン（La）及びプラセオジム（Pr）から選ばれる少なくとも一種及びさらにPt、Pd、及びRhから選ばれる少なくとも一種をハニカム基材に担持した触媒が提案されている（特許文献1参照。）。また、コバルト（Co）、Ni、Fe、クロム（Cr）、マンガン（Mn）のうちいずれかの酸化物の一種以上とPt、Rh、Pdの少なくとも一種以上とからなり、酸化物の少なくとも一種とPt、Rh、Pdの少なくとも一種とが接触する界面で固溶し合って250[℃]以下の温度において内燃機関などの排ガスの浄化機能を生じるように構成されている気ガス浄化用触媒が提案されている（特許文献2参照。）。

。

【特許文献1】特開昭59-230639公報（第2頁）

【特許文献2】特許第3251009号公報（第2頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、遷移金属はそれ単独では触媒活性を持たず、従来のいずれの方法でも触媒活性を改善し、貴金属の使用量を下げることができていない。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記のような従来の技術および問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、貴金属Aと遷移金属化合物Bとを同一多孔質担体上に担持し、貴金属Aと遷移金属化合物Bとを接触させるように構成することにより排ガス浄化性能が向上するという特異的な現象を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuから選ばれる少なくとも一種以上の貴金属Aと、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnから選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属化合物Bとを同一多孔質担体上に担持してなり、一部又は全ての貴金属Aと遷移金属化合物Bとが複合物を形成している排ガス浄化用触媒を提供することにより、上記課題を解決するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る排ガス浄化用触媒によれば、遷移金属化合物Bが触媒活性を発現するため、高価な貴金属A量を減らしても高い触媒活性を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

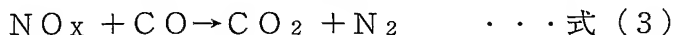
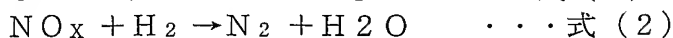
以下、本発明に係る排ガス浄化用触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る排ガス浄化用触媒は、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）、Ag（銀）、Ir（イリジウム）、Pt（白金）及びAu（金）から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属Aと、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）及びZn（亜鉛）から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属化合物Bとを同一多孔質担体上に担持してなり、一部又は全ての貴金属Aと遷移金属化合物Bとが複合物を形成していることを特徴とする。

【0012】

排ガス浄化反応、すなわち、排気ガス中の有害成分である炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を浄化する反応は、以下に示すものである。

【0013】

(化1)



ここで、各有害成分は、そもそも単独で高活性を有する貴金属A上に吸着されて反応が進むが、貴金属Aと、それ単独では触媒活性が出にくい遷移金属化合物Bとを同一多孔質担体上に共存させることにより、貴金属A量を減らした場合であっても触媒活性が維持される。

【0014】

その理由としては、例えば、排ガス中の酸素／還元剤量の比が等しいいわゆるストイキの条件の場合には、最初に排ガス中の水素が貴金属A表面上に解離吸着した後、遷移金属化合物B表面に移動して遷移金属化合物B表面上でNO_xを還元するスピルオーバーと呼ばれる現象によるものであると考えられる。つまり、貴金属Aと遷移金属化合物Bとが接触して複合物を形成することにより、水素を吸着する吸着サイトとして貴金属Aが作用し、遷移金属化合物Bが触媒として機能することが考えられる。このように、水素が遷移金属化合物Bにまで到達しやすい状態を形成することにより、排ガス浄化活性が得やすい状態、すなわち、還元状態が得やすくなり、排ガス浄化触媒活性が向上する。

【0015】

ここで、複合物とは、図1に示すように、排ガス浄化用触媒において、貴金属A1と遷移金属化合物B2とが同一多孔質担体3上で接触した状態にあることをさす。上記したように、貴金属A1と遷移金属化合物B2とが接触した状態にある場合には、スピルオーバーにより遷移金属化合物B2が活性化されて触媒反応を行う触媒サイトとして働くようになるため、触媒活性が向上する。したがって、貴金属Aの触媒活性を遷移金属化合物Bが補う効果が得られるため、貴金属Aの使用量を減らすことができる。また、図2に示すように、複合物は、多孔質担体13上に担持された遷移金属化合物B12上に貴金属A11が担持された状態であっても同様の効果が得られる。

【0016】

なお、多孔質担体としては、多孔質物質、例えば、アルミナ（酸化アルミニウム）等が挙げられる。このアルミナは、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）等の助触媒成分を含むことにより、貴金属A及び遷移金属化合物Bの劣化抑制や、アルミナ耐熱性の向上を図ることができるため、優れた排ガス浄化触媒を得ることが可能となる。また、遷移金属化合物Bは、単純酸化物、複合酸化物及び合金の状態であり、一部が金属状態（0価）であっても良い。更に、多孔質担体と遷移金属化合物Bとの界面が複合酸化物を形成していても良い。

【0017】

また、上記排ガス浄化用触媒に含まれる貴金属Aと遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素との重量比 B_w/A_w が0.01~3.5であることが好ましい。重量比 B_w/A_w が0.01より小さい場合には、貴金属Aと遷移金属化合物Bの接触界面数が減少するため、還元性ガス（HC、 H_2 、CO等）のスピルオーバーによる遷移金属化合物Bの活性化が充分でなくなるため触媒活性が得にくい。また、貴金属A量を減らすという目的を達成することができない。一方、 B_w/A_w が3.5より大きい場合には、遷移金属化合物Bの担持量が多くなるため、やはり接触界面数が減少し、触媒活性が得られない。また、場合によっては遷移金属化合物Bが担体である多孔質物質、例えば、酸化アルミニウムの細孔を閉塞するため、十分な触媒活性が得にくい状況となる。

【0018】

更に、上記貴金属A量は、排ガス浄化用触媒1[L]あたり0.7[g]以下であることが好ましい。従来のように、貴金属Aを単独で使用する場合には、排ガス浄化用触媒1[L]あたり貴金属A0.7[g]以下になると貴金属A量の減少に伴い顕著に触媒活性が下がる傾向にあったが、上述したように、貴金属Aと遷移金属化合物Bとが接触した状態にある場合には、スピルオーバーにより遷移金属化合物Bが触媒サイトとして働くようになるため、排ガス浄化用触媒1[L]あたり0.7[g]以下の領域であっても良好な触媒機能を維持する。

【0019】

なお、排ガス浄化用触媒1[L]あたりの貴金属A量が0.7[g]より大きくなると、貴金属Aが主に触媒活性サイトとして働きやすくなるためコストが高くなるわりには排ガス浄化性能の向上が得られにくい状態となる。

【0020】

なお、貴金属A量が、排ガス浄化用触媒1[L]あたり0.4[g]以下であるとより好ましい。この場合には、更に貴金属A量の低減効果は顕著なものとなる。

【0021】

また、多孔質担体が、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジム）から選ばれた希土類元素Cを少なくとも一種以上含むことが好ましい。貴金属Aと遷移金属化合物Bとを担持する多孔質担体が希土類元素Cを含む場合には、上述したスピルオーバーによる触媒活性効果が得やすくなる。

【0022】

触媒活性が向上する理由は、詳細は不明であるが、希土類元素Cが複数の酸化状態を示

すことができるためであると考えられる。例えば、排ガスの雰囲気は燃料リーン状態、すなわち、酸素過剰の場合には、新たに触媒サイトとして設けた遷移金属化合物 B の酸化及び触媒活性低下が生じやすくなる可能性がある。燃料リーン状態では、多孔質物質に含有された希土類元素 C が酸素と親和性が高いため、遷移金属化合物 B を酸化させる酸素を吸蔵することができる。したがって、上述した遷移金属化合物 B の触媒活性が低下することを防ぐようになるものと考えられる。なお、排ガスの雰囲気は燃料リッチ状態、すなわち、酸素不足の場合には、希土類元素 C が酸素を放出するため還元状態が得られ、排ガス浄化が進む。このように、本触媒においては、排ガスがリーン、ストイキ、リッチのいずれの雰囲気においても適用できる。

【0023】

更に、貴金属 A と遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属元素との粒子径の比 B_r/A_r は 0.5~100 であることがより好ましい。この粒子径の比 B_r/A_r は、貴金属 A と遷移金属化合物 B の多孔質担体上での担持濃度に大きく影響を受ける。粒子径の比 B_r/A_r が 0.5 より小さいとは、遷移金属化合物 B の粒子径 B_r が小さい又は貴金属 A の粒子径 A_r が大きいことを意味している。この場合には、遷移金属化合物 B と貴金属 A の接触が小さく、遷移金属化合物 B が単独で多孔質担体上に担持されている状態、又は、貴金属 A の分散性が低下した状態を示している。このため、 B_r/A_r が 0.5 より小さい領域では、スピルオーバーが起きにくい状態となるため、十分な触媒活性を得ることが困難となる。一方、 B_r/A_r が 100 より大きい場合では、遷移金属化合物 B の粒子径 B_r が非常に大きくなってしまうため、やはり、スピルオーバーによる効果が得にくい状態となる。

【0024】

また、多孔質担体に含まれる希土類元素 C と、遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属元素との重量比 C_w/B_w は 0.1~5 であることが好ましい。 C_w/B_w が 0.1 より低い場合には、希土類元素 C が非常に多い又は遷移金属化合物 B が少ない状態となっている。このため、希土類元素 C による遷移金属化合物 B の触媒活性低下を防止したとしても、遷移金属化合物 B そのものの量が少ないため、触媒活性が得にくい状態となる。一方、 C_w/B_w が 5 より多い場合では、希土類元素 C が遷移金属化合物 B に対して少なくなるため、遷移金属化合物 B からの酸素除去による効果が得にくくなる。

【0025】

更に、遷移金属化合物 B の一部はメタル状態であることが好ましい。スピルオーバーにより、遷移金属化合物 B の一部が排ガス中の還元性ガスと接触するため、遷移金属化合物 B 中に含まれる遷移金属の一部の価数が 0 価、すなわち遷移金属化合物 B の一部がメタル状態となる。この場合には、遷移金属化合物 B が酸化物である場合よりも触媒活性が高く、排ガス浄化効率が向上する。

【0026】

また、遷移金属化合物 B に対するメタル状態の遷移金属の割合が 5 [%] 以上であることが好ましい。この場合には、遷移金属化合物 B が自動車触媒の役割である三元触媒としての効果を発揮し、効率よく排気ガス中の HC、CO、NO_x を浄化する。

【実施例】

【0027】

以下、実施例 1~実施例 15 及び比較例 1~比較例 11 により本発明に係る排ガス浄化用触媒を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。これらの実施例は、本発明に係る排ガス浄化用触媒の有効性を調べたものであり、異なる材料にて調整した排ガス浄化用触媒の例を示したものである。

【0028】

<試料の調製>

(実施例 1)

ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Co (II) 6 水和物の混合水溶液を、元素換算で Pt が 0.3 [%]、Co が 5.0 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナ

に浸漬、含浸させた後、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成して触媒粉末を得た。次に、得られた触媒粉末500[g]とペーマイト50[g]と10[%]硝酸含有水溶液1570[g]とをアルミナ製磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して触媒スラリを得た。更に、この触媒スラリをコーゼライト製ハニカム基材(900セル/2.5ミル)に投入して空気流にて余剰スラリを除去した後120[℃]にて乾燥し、更に空気気流中にて400[℃]で焼成してハニカム基材に触媒粉末をコーティングして目的の排ガス浄化用触媒を得た。

【0029】

(実施例2)

硝酸Co(II)6水和物の代りに硝酸Ni(II)6水和物を使用して実施例1と同様の処理を施したものを実施例2の試料とした。

【0030】

(実施例3)

実施例1において、その触媒粉末調製の際に硝酸Co(II)6水和物の代りに硝酸Fe(III)9水和物の添加を元素換算でFeが5.0[%]になるように調製し、多孔質担体であるTi3[%]担持γアルミナに浸漬、含浸させて150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、実施例3の試料とした。

【0031】

(実施例4)

実施例2において、触媒粉末調製の際にジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液と硝酸Co(II)6水和物の添加を元素換算でPtが0.7[%]、Coが10.0[%]になるように調製した以外は実施例2と同様に処理を施したものを実施例4の試料とした。

【0032】

(実施例5)

実施例2において、触媒粉末調製の際にジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液の代りに硝酸Pd水溶液を用い、硝酸Co(II)6水和物の代りに硝酸Ni(II)6水和物を用い、添加を元素換算でPtが0.3[%]、Niが0.5[%]になるように調製した以外は実施例2と同様に処理を施したものを実施例5の試料とした。

【0033】

(実施例6)

硝酸Rh水溶液と硝酸Fe(III)9水和物の混合水溶液を、元素換算でRhが0.3[%]、Feが5.0[%]となるように多孔質担体であるZr3[%]担持γアルミナに浸漬、含浸させて150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、実施例6の試料とした。

【0034】

(実施例7)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液と硝酸Co(II)6水和物の代りに硝酸Mn(II)6水和物を用い、その混合水溶液を元素換算でPtが0.1[%]、Mnが3.5[%]となるように多孔質担体であるγアルミナに含浸させた後、150[℃]×20[時間]乾燥後し、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、実施例7の試料とした。

【0035】

(実施例8)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液と硝酸Co(II)6水和物の代りに硝酸Zn6水和物を用い、その混合水溶液を元素換算でPtが0.35[%]、Znが0.3[%]となるように多孔質担体であるγアルミナに浸漬、含浸させた後、150[℃]×20[時間]乾燥し、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、実施例8の試料とした。

【0036】

(実施例 9)

ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Co (II) 6 水和物の混合水溶液を、元素換算で Pt が 0.5 [%]、Co が 10.0 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 9 の試料とした。

【0037】

(実施例 10)

多孔質担体である γ アルミナに、硝酸 Ce (III) 6 水和物を含む水溶液を含浸し、150 [°C] で乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成して、酸化物換算 (CeO₂ として) で 9 [wt %] の Ce 担持 γ アルミナを得た。次に、ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Co (II) 6 水和物の混合水溶液を元素換算で Pt が 0.3 [%]、Co が 5.0 [%] となるように得られた Ce 担持 γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 10 の試料とした。

【0038】

(実施例 11)

多孔質担体である γ アルミナに硝酸 Nd 6 水和物を含む水溶液を含浸し、150 [°C] で乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成して、酸化物 (Nd₂O₃ として) 換算で 3 [wt %] の Nd 担持 γ アルミナを得た。次に、ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Fe (III) 9 水和物の混合水溶液を元素換算で Pt が 0.3 [%]、Fe が 5.0 [%] となるように得られた Nd 担持 γ アルミナに浸漬、含浸させて 150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 11 の試料とした。

【0039】

(実施例 12)

塩化 Au 酸水溶液と硝酸 Ni (II) 6 水和物の混合水溶液を元素換算で Au が 0.5 [%]、Ni が 10 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 12 の試料とした。

【0040】

(実施例 13)

多孔質担体である Zr 3 [%] 担持 γ アルミナに硝酸 Y 水和物を含む水溶液を含浸し、150 [°C] で乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成して、酸化物 (Y₂O₃ として) 換算で 6.7 [wt %] の Y-Zr 担持 γ アルミナを得た。次に、ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Ni (II) 6 水和物の混合水溶液を元素換算で Pt が 0.3 [%]、Ni が 5.0 [%] となるように得られた Y-Zr 担持 γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 13 の試料とした。

【0041】

(実施例 14)

多孔質担体である γ アルミナに硝酸 La 水和物を含む水溶液を含浸し、150 [°C] で乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成して、酸化物 (La₂O₃ として) 換算で 16 [wt %] の La 担持 γ アルミナを得た。次に、ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液と硝酸 Co (II) 6 水和物の混合水溶液を、元素換算で Pt が 0.1 [%]、Co が 3.3 [%] となるように得られた La-Zr 担持 γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、実施例 14 の試料とした。

【0042】

(実施例 15)

多孔質担体である Zr 3 [%] 担持 γ アルミナに硝酸 Pr (n) 水和物 (n = 4 ~ 6) を

含む水溶液を含浸した後、150[℃]で乾燥、400[℃]で1[時間]空気気流中で焼成して、酸化物換算で116[w t %]のPr-Zr担持 γ アルミナを得た。次に硝酸Rh水溶液と硝酸Co(II)6水和物の混合水溶液を元素換算でRhが0.3[%]、Coが8.0[%]となるように得られたLa-Zr担持 γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、実施例15の試料とした。

【0043】

(比較例1)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液を元素換算でPtが0.3[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。得られた触媒粉末500[g]とペーマイト50[g]と10[%]硝酸含有水溶液1570[g]とをアルミナ製磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して触媒スラリーを得た。更に、この触媒スラリーを、コージュライト製ハニカム基材(900セル/2.5ミル)に投入して空気気流中にて余剰スラリーを除去した後120[℃]にて乾燥し、更に空気気流中にて400[℃]で焼成してハニカム基材に触媒粉末をコーティングし、比較例1の試料を得た。

【0044】

(比較例2)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液と硝酸Co(II)6水和物の混合水溶液とを元素換算でPtが3.0[%]、Coが5.0[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例2の試料とした。

【0045】

(比較例3)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液を元素換算でPtが3.0[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例3の試料とした。

【0046】

(比較例4)

ジニトロジアミンPt硝酸酸性水溶液を元素換算でPtが0.7[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例4の試料とした。

【0047】

(比較例5)

硝酸Pd水溶液を元素換算でPdが0.3[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例5の試料とした。

【0048】

(比較例6)

硝酸Rh水溶液を元素換算でRhが0.3[%]となるように多孔質担体であるZr3[%]担持 γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例6の試料とした。

【0049】

(比較例7)

硝酸Co(II)6水和物を含む水溶液を元素換算でCoが5.0[%]となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150[℃]×20[時間]乾燥後、空気気流中にて400[℃]×1[時間]焼成した。以降は実施例1と同様に処理を施して、比較例7

の試料とした。

【0050】

(比較例 8)

ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液を元素換算で Pt が 0.5 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、比較例 8 の試料とした。

【0051】

(比較例 9)

比較例 1 で得られた触媒粉末 250 [g] と、比較例 7 で得られた触媒粉末 250 [g] とペーマイト 50 [g] と 10 [%] 硝酸含有水溶液 1570 [g] とをアルミナ製磁性ポットに投入し、アルミナボールと共に振とう粉碎して触媒スラリーを得た。更に、この触媒スラリーを、コーゼライト製ハニカム基材 (900 セル / 2.5 ミル) に投入して空気気流中にて余剰スラリーを除去した後 120 [°C] にて乾燥し、更に空気気流中にて 400 [°C] で焼成してハニカム基材に触媒粉末をコーティングし、比較例 9 の試料を得た。

【0052】

(比較例 10)

塩化 Au 酸を元素換算で Au が 0.5 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、比較例 10 の試料とした。

【0053】

(比較例 11)

ジニトロジアミン Pt 硝酸酸性水溶液を元素換算で Pt が 0.1 [%] となるように多孔質担体である γ アルミナに浸漬、含浸させ、150 [°C] × 20 [時間] 乾燥後、空気気流中にて 400 [°C] × 1 [時間] 焼成した。以降は実施例 1 と同様に処理を施して、比較例 11 の試料とした。

【0054】

ここで、上記試料調製によって得られた試料は、以下の方法によって評価された。

【0055】

<触媒耐久試験>

日産自動車製 V 型 6 気筒エンジンにおいて、触媒入口温度 700 [°C] に設定し、50 [時間] にわたって耐久試験を行った。なお、燃料として無鉛ガソリンを使用した。

【0056】

<触媒評価試験>

上記耐久を施した触媒担体の一部をくり抜き、触媒容量を 40 [L] として、触媒評価を行った。反応ガスの流量は 40 [cm³/分]、反応ガス温度は 350 [°C]、反応ガスの組成は下表 1 に示す条件で行った。

【表 1】

反応ガス組成	
ガス組成	ストイキ
Z 値(-)	1.000
A/F(-)	14.5
NO(ppm)	1000
CO(%)	0.6
H ₂ (%)	0.2
O ₂ (%)	0.6
CO ₂ (%)	13.9
HC(ppmC)	1665
H ₂ O(%)	10
N ₂ (バランス)	残部

【0057】

<貴金属 A 及び遷移金属化合物 B の粒子径測定>

上記試料調製によって得られた排ガス浄化触媒の触媒層を掻き落とし、TEM-EDX 測定にて評価を実施した。測定には日立製作所製 HF-2000 を用い、加速電圧を 200 [kV]、切削条件は常温にて行った。測定方法は、触媒粉末をエポキシ樹脂にて包埋処理し、エポキシ樹脂が硬化した後、ウルトラミクロトームにより超薄切片を作成した。その切片を用いて、透過型電子顕微鏡 (TEM) により各種結晶粒の分散状態を調べた。得られた映像の中で、コントラスト (影) の部分に焦点を充て、金属種を限定し、その金属の粒子径 (Ar 及び Br) を測定した。

【0058】

<遷移金属化合物 B の還元状態測定>

試料の元素定性、定量、状態分析を、X線光電子分光法 (XPS) を用いて行った。装置は PHI 製複合型表面分析装置 ESCA 5600 を用い、X線源は Al-K α 線 (1486.6 [eV]、300 [W])、光電子取り出し角度は 45 [°] (測定深さ 4 [nm])、測定エリア 2 [mm]×0.8 [mm]、の条件にて、試料をインジウム箔上に固定して測定を行った。また、測定の際、XPS 装置に付属している前処理チャンバー内に、排気ガス組成の一つである水素 (水素 0.2 [%]/窒素) を 400 [°C]×10 [分]さらしたのち、XPS 測定を実施した。測定結果については、遷移金属化合物 B のメタル状態を B (0)、全遷移金属化合物 B を B (X) とし、担持されている遷移金属化合物 B のうちメタル状態の B (0) が占める割合 B (0)/B (X) を計算して評価した。

【0059】

上記実施例 1～実施例 15、及び比較例 1～比較例 11 によって得られた試料の評価結果を下表 2 に示す。

【表2】

実施例	貴金属A 種類 担持濃度(%)	遷移金属化合物B中に含まれる 遷移金属元素 担持濃度(%)	希土類金属C 種類 担持濃度(%)	担体	ハニカム基材への 触媒粉末コート量(g/L)	Aw (g/L)	Bw (g/L)	Bw/Aw	Ar (nm)	Br (nm)	Br/Ar	Cw (g/L)	Cw/Bw	B(O)/B(X)	浄化率 (%)
実施例 1	Pt 0.30	Co 5.0	-	γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	4.8	55	11.5	-	-	5.2	54
実施例 2	Pt 0.30	Ni 5.0	-	γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	5.3	43	8.1	-	-	7.3	51
実施例 3	Pt 0.30	Fe 5.0	-	Ti3%/γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	5.2	63	12.1	-	-	5.0	48
実施例 4	Pt 0.70	Co 10.0	-	γ-アルミナ	110	0.70	10.0	14.3	4.9	83	16.9	-	-	8.3	58
実施例 5	Pd 0.30	Ni 0.5	-	γ-アルミナ	110	0.30	0.5	1.7	5.0	62	12.4	-	-	5.1	45
実施例 6	Rh 0.30	Fe 5.0	-	Zr3%/γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	2.8	96	34.3	-	-	6.3	73
実施例 7	Pt 0.10	Mn 3.5	-	γ-アルミナ	330	0.30	10.5	35.0	1.0	76	76.0	-	-	5.5	57
実施例 8	Pt 0.35	Zn 0.3	-	γ-アルミナ	110	0.35	0.3	0.9	5.3	35	6.6	-	-	7.3	38
実施例 9	Pt 0.50	Co 10.0	-	γ-アルミナ	110	0.50	10.0	20.0	7.3	73	10.0	-	-	6.9	63
実施例 10	Pt 0.30	Co 5.0	Co 9	γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	3.9	55	14.1	9	1.8	6.7	63
実施例 11	Pt 0.30	Fe 5.0	Nd 3	γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	5.0	65	13.0	3	0.6	5.9	59
実施例 12	Au 0.50	Ni 10.0	-	γ-アルミナ	110	0.50	10.0	20.0	7.6	68	8.9	-	-	5.6	26
実施例 13	Pt 0.30	Ni 5.0	Y 6.7	Zr3%/γ-アルミナ	110	0.30	5.0	16.7	5.0	43	8.6	6.7	1.3	6.9	55
実施例 14	Pt 0.10	Co 3.3	La 16	γ-アルミナ	110	0.10	3.3	33.0	1.3	32	24.6	16	4.8	10.2	57
実施例 15	Rh 0.30	Co 8.0	Pr 16	Zr3%/γ-アルミナ	110	0.30	8.0	26.7	0.9	86	95.6	16	2.0	8.6	65
比較例 1	Pt 0.30	-	-	γ-アルミナ	110	0.30	-	-	4.6	-	-	-	-	-	9
比較例 2	Pt 3.00	Co 5.0	-	γ-アルミナ	110	3.00	5.0	1.7	21.0	56	2.7	-	-	7.6	55
比較例 3	Pt 3.00	-	-	γ-アルミナ	110	3.00	-	-	26.0	-	-	-	-	-	53
比較例 4	Pt 0.70	-	-	γ-アルミナ	110	0.70	-	-	10.5	-	-	-	-	-	38
比較例 5	Pd 0.30	-	-	γ-アルミナ	110	0.30	-	-	4.9	-	-	-	-	-	26
比較例 6	Rh 0.30	-	-	Zr3%/γ-アルミナ	110	0.30	-	-	2.3	-	-	-	-	-	51
比較例 7	-	-	-	γ-アルミナ	110	-	5.0	-	-	48	-	-	-	0.6	0.2
比較例 8	Pt 0.50	-	-	γ-アルミナ	110	0.50	-	-	13.0	-	-	-	-	-	11
比較例 9	Pt 0.30	Co 5.0	-	γ-アルミナ	220	0.30	5.0	16.7	-	-	-	-	-	-	10
比較例 10	Au 0.50	-	-	γ-アルミナ	110	0.50	-	-	7.9	-	-	-	-	0.6	5
比較例 11	Pt 0.10	-	-	γ-アルミナ	110	0.10	-	-	1.0	-	-	-	-	-	3

【0060】

表2では、試料に含まれる各元素の担持濃度、試料1[L]当たりの各元素の重量 (A_w 、 B_w 及び C_w)、試料1[L]当たりに含まれる各元素の重量比 (B_w/A_w 及び C_w/B_w)、貴金属A及び遷移金属化合物Bの粒子径 (A_r 及び B_r) 及び、粒子径比 B_r/A_r 、遷移金属化合物Bのうちメタル状態のB(0)が占める割合 $B(0)/B(X)$ 、耐久試験後の浄化率を示している。

【0061】

実施例1で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量 A_w は0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量 B_w は5.0[g]であり、 B_w/A_w は16.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径 A_r は4.8[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径 B_r は55[nm]であり、 B_r/A_r は11.5であった。耐久試験後の浄化率は54[%]であった。

【0062】

実施例2で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Niの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量 A_w は0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの重量 B_w は5.0[g]であり、 B_w/A_w は16.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径 A_r は5.3[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの粒子径 B_r は43[nm]、 B_r/A_r は8.1、耐久試験後の浄化率は51[%]であった。

【0063】

実施例3で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Feの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量 A_w は0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの重量 B_w は5.0[g]であり、 B_w/A_w は16.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径 A_r は5.2[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの粒子径 B_r は63[nm]、 B_r/A_r は12.1であり、耐久試験後の浄化率は48[%]であった。

【0064】

実施例4で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.7[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は10.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量 A_w は0.7[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量 B_w は10.0[g]であり、 B_w/A_w は14.3であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径 A_r は4.9[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径 B_r は83[nm]、 B_r/A_r は16.9であり、耐久試験後の浄化率は58[%]であった。実施例1と同様の高い浄化率が得られることが分かった。

【0065】

実施例5で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pd)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Niの担持濃度は0.5[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pd)の重量 A_w は0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの重量 B_w は0.5[g]であり、 B_w/A_w は1.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径 A_r は5.0[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの粒子径 B_r は62[nm]、 B_r/A_r は12.4であり、耐久試験後の浄化率は45[%]であった。

【0066】

実施例6で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Rh)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Feの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Rh)の重量 A_w は0.3[g]、遷移

金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの重量Bwは5.0[g]であり、 Bw/Aw は16.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは2.8[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの粒子径Brは96[nm]、 Br/Ar は34.3であり、耐久試験後の浄化率は[73%]であった。

【0067】

実施例7で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり330[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.1[%]、遷移金属元素Mnの担持濃度は3.5[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの重量Bwは10.5[g]であり、 Bw/Aw は35.0であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは1.0[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Feの粒子径Brは76[nm]、 Br/Ar は76.0であり、耐久試験後の浄化率は57[%]であった。

【0068】

実施例8で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.35[%]、遷移金属元素Znの担持濃度は0.3[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.35[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Znの重量Bwは0.3[g]であり、 Bw/Aw は0.9であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは5.3[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Znの粒子径Brは35[nm]、 Br/Ar は6.6であり、耐久試験後の浄化率は38[%]であった。

【0069】

実施例9で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.5[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は10.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.5[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは10.0[g]であり、 Bw/Aw は20.0であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは7.3[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは73[nm]、 Br/Ar は10.0であり、耐久試験後の浄化率は63[%]であった。

【0070】

更に、実施例10で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は5.0[%]、希土類元素Ceの担持濃度は酸化物換算で9[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは5.0[g]、希土類元素Ceの重量Cwは9.0[g]であり、 Bw/Aw は16.7、 Cw/Bw は1.8であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは3.9[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは55[nm]であり、 Br/Ar は14.1であった。耐久試験後の浄化率は63[%]であった。

【0071】

実施例11で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Feの担持濃度は5.0[%]、希土類元素Ndの担持濃度は酸化物換算で3[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは5.0[g]、希土類元素Ndの重量Cwは3[g]であり、 Bw/Aw は16.7、 Cw/Bw は0.6であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは5.0[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Ndの粒子径Brは65[nm]、 Br/Ar は13.0であり、耐久試験後の浄化率は59[%]であった。

【0072】

実施例12で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Au)の担持濃度は0.5[%]、遷移金属元素Niの担持

濃度は10.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Au)の重量Awは0.5[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの重量Bwは10.0[g]であり、 Bw/Aw は20.0であった。また、貴金属A(Au)の粒子径Arは7.6[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの粒子径Brは68[nm]、 Br/Ar は8.9であり、耐久試験後の浄化率は26[%]であった。

【0073】

実施例13で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Niの担持濃度は5.0[%]、希土類元素Yの担持濃度は酸化物換算で6.7[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの重量Bwは5.0[g]、希土類元素Yの重量Cwは6.7[g]であり、 Bw/Aw は16.7、 Cw/Bw は1.3であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは5.0[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Niの粒子径Brは43[nm]であり、 Br/Ar は8.6であった。耐久試験後の浄化率は55[%]であった。

【0074】

実施例14で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.1[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は3.3[%]、希土類元素Laの担持濃度は酸化物換算で16[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.1[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは3.3[g]、希土類元素Laの重量Cwは16.0[g]であり、 Bw/Aw は33.0、 Cw/Bw は4.8であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは1.3[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは32[nm]、 Br/Ar は24.6であり、耐久試験後の浄化率は57[%]であった。

【0075】

実施例15で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Rh)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は8.0[%]、希土類元素Prの担持濃度は酸化物換算で16[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Rh)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは8.0[g]、希土類元素Prの重量Cwは16[g]であり、 Bw/Aw は26.7、 Cw/Bw は2.0であった。また、貴金属A(Rh)の粒子径Arは0.9[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは86[nm]であり、 Br/Ar は95.6であった。耐久試験後の浄化率は65[%]であった。

【0076】

比較例1で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは4.6[nm]、耐久試験後の浄化率は9[%]であった。

【0077】

比較例2で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は3.0[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは3.0[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは5.0[g]であり、 Bw/Aw は1.7であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは21.0[nm]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは56.0[nm]であり、 Br/Ar は2.7であった。耐久試験後の浄化率は55[%]であった。

【0078】

また、比較例3で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は3.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは3.0[g]であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径

Arは26.0[nm]、耐久試験後の浄化率は53[%]であった。

【0079】

比較例4で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.7[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.7[g]であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは10.5[nm]、耐久試験後の浄化率は38[%]であった。

【0080】

比較例5で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pd)の担持濃度は0.3[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pd)の重量Awは0.3[g]であった。また、貴金属A(Pd)の粒子径Arは4.9[nm]、耐久試験後の浄化率は26[%]であった。

【0081】

比較例6で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Rh)の担持濃度は0.3[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Rh)の重量Awは0.3[g]であった。また、貴金属A(Rh)の粒子径Arは2.3[nm]、耐久試験後の浄化率は51[%]であった。

【0082】

比較例7で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、遷移金属元素Coの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは5.0[g]であった。また、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの粒子径Brは48[nm]、耐久試験後の浄化率は0.2[%]であった。

【0083】

比較例8で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.5[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.5[g]であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは13.0[nm]、耐久試験後の浄化率は11[%]であった。

【0084】

比較例9で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり220[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.3[%]、遷移金属元素Coの担持濃度は5.0[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.3[g]、遷移金属化合物B中に含まれる遷移金属元素Coの重量Bwは5.0[g]であり、Bw/Awは16.7であった。耐久試験後の浄化率は10[%]であった。

【0085】

比較例10で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Au)の担持濃度は0.5[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Au)の重量Awは0.5[g]であった。また、貴金属A(Au)の粒子径Arは7.9[nm]、耐久試験後の浄化率は5[%]であった。

【0086】

比較例11で得られたハニカム基材にコートされた触媒量はハニカム基材1[L]あたり110[g]であり、貴金属A(Pt)の担持濃度は0.1[%]、ハニカム基材1[L]の貴金属A(Pt)の重量Awは0.1[g]であった。また、貴金属A(Pt)の粒子径Arは1.0[nm]、耐久試験後の浄化率は3[%]であった。

【0087】

図3に示すように、実施例1と比較例7を比較すると、比較例7では遷移金属元素Coのみを担持させた場合に得られる浄化率は0.2[%]であり、遷移金属元素Coのみではほとんど触媒活性が得られないことに対し、実施例1では、貴金属A(Pt)と遷移金属元素Coとを担持させたことにより、浄化率が270倍と大幅に向上することが分かった。

【0088】

また、実施例 1 と比較例 1 では担持された貴金属 A (Pt) の担持濃度は 0.3 [%] と同一であり、貴金属 A (Pt) の粒子径 Ar も近似した値であるが、実施例 1 の浄化率は比較例 1 の約 6 倍と高く、遷移金属元素 Co を担持させたことにより触媒効率が大幅に向上することがわかった。

【0089】

また、比較例 2 と比較例 3 の値を比較すると、担持された貴金属 A (Pt) の担持濃度は 3.0 [%] で同一、浄化率はほぼ同様の値であり、遷移金属元素 Co を担持させたことによる触媒効果はわずかである。しかし、比較例 2 で得られた試料中の貴金属 A (Pt) の担持量は 10 倍であるが、実施例 1 と比較例 2 の浄化率はほとんど同じであった。また、比較例 7 より、遷移金属元素 Co のみではほとんど触媒活性が得られないことが分かった。これらの結果より、触媒活性のほとんどない遷移金属元素 Co と、貴金属 A (Pt) を同時に担持させたことにより、貴金属 A (Pt) のみを担持させた場合と同様もしくはそれ以上の触媒活性が得られることが分かった。そして、この効果は貴金属 A (Pt) 量が少ないほど発揮され、貴金属 A (Pt) を減らした場合であっても高い触媒活性が維持されることが分かった。

【0090】

更に、実施例 1 と実施例 10 を比較すると、実施例 10 の浄化率は実施例 1 よりも更に高く、多孔質担体中に希土類元素 Ce が含まれていることにより、更に浄化率が向上することが分かった。

【0091】

また、実施例 2、3 においても比較例 1 と比較して浄化率が向上しており、遷移金属元素 Ni、Fe を使用した場合でも実施例 1 と同様に浄化率が向上することが分かった。このように、貴金属 A (Pt) の担持濃度は 0.3 [%]、遷移金属元素の担持濃度は 5.0 [%] の場合には、遷移金属元素 Co、Ni、Fe のいずれにおいても高い浄化率が得られることが分かった。

【0092】

また、実施例 4 においても、比較例 1 と比較して浄化率が向上しており、高い浄化率が得られることが分かった。

【0093】

実施例 5 では比較例 1 と比較すると浄化率が向上しており、実施例 2 と比較すると遷移金属元素 Ni 量が 1/10 と少ないが、遷移金属元素 Ni 量が少ない場合であってもある程度の浄化率が得られることが分かった。

【0094】

実施例 6 では非常に高い浄化率が得られ、Zr 3 [%] 担持 γ アルミナに貴金属 A (Rh) の担持濃度 0.3 [%]、遷移金属元素 Fe の担持濃度 5.0 [%] で担持させた場合には高い浄化率が得られることが分かった。

【0095】

実施例 7 では、貴金属 A (Pt) の担持濃度は 0.1 [%] と低いが、遷移金属元素 Mn を同時に担持させることにより、実施例 1 と同様に高い浄化率が得られた。

【0096】

実施例 8 では、貴金属 A (Pt) の担持濃度は 0.35 [%]、遷移金属元素 Zn の担持濃度は 0.3 [%] であり、比較例 1 と比較すると浄化率が向上していた。

【0097】

実施例 9 では高い浄化率が得られ、実施例 1 と比較すると貴金属 A (Pt) の担持濃度、遷移金属元素 Co の担持濃度共に高かったため、実施例 1 より浄化率が高いと推察された。

【0098】

実施例 11 では、実施例 10 と同様に、多孔質担体中に希土類元素 Nd が含まれていることにより、更に浄化率が向上することが分かった。

【0099】

実施例 12 では実施例 1 と比較すると高い浄化率は得られないが、比較例 10 と比較すると、貴金属 A (Au) 単独の場合と比較して遷移金属元素 Ni を同時に担持させることにより浄化率が向上することが分かった。

【0100】

実施例 13 では、実施例 2 と比較すると浄化率が向上しており、Y-Zr 担持 γ アルミナに貴金属 A (Pt) と遷移金属元素 Ni を担持させた場合には、 γ アルミナに貴金属 A (Pt) と遷移金属元素 Ni を担持させた場合と比較すると浄化率が向上することが分かった。

【0101】

実施例 14 では、比較例 11 と比較すると浄化率が大幅に向上しており、貴金属 A (Pt) の担持濃度及び遷移金属元素 Co の担持濃度が低い場合であっても、多孔質担体中に希土類元素 La が含まれている場合には高い浄化率が得られることが分かった。

【0102】

実施例 15 では、比較例 6 と比較して浄化率が向上しており、高い浄化率が得られた。このことより、Pr-Zr 担持 γ アルミナに貴金属 A (Rh) と遷移金属元素 Co を担持させた場合には高い浄化率が得られることがわかった。

【0103】

なお、比較例 9 で得られた試料の浄化率は、実施例 1 と比較すると約 1/5 であり、触媒粉末を調製する際に、貴金属 A (Pt) と遷移金属元素 Co を同時に γ アルミナに浸漬、担持させないと高い浄化率が得られないことが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図 1】 本発明に係る複合物を示す説明図である。

【図 2】 本発明に係る複合物の別の形態を示す説明図である。

【図 3】 実施例及び比較例における耐久後の浄化率を示すグラフである。

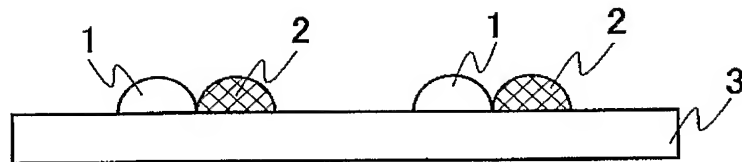
【符号の説明】

【0105】

- 1 貴金属
- 2 遷移金属化合物
- 3 多孔質担体

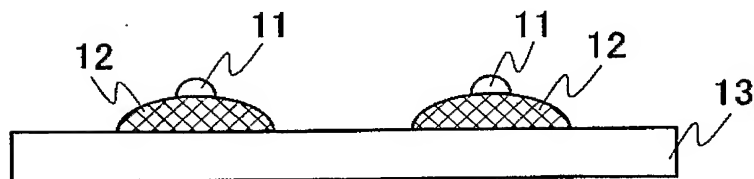
【書類名】 図面

【図 1】

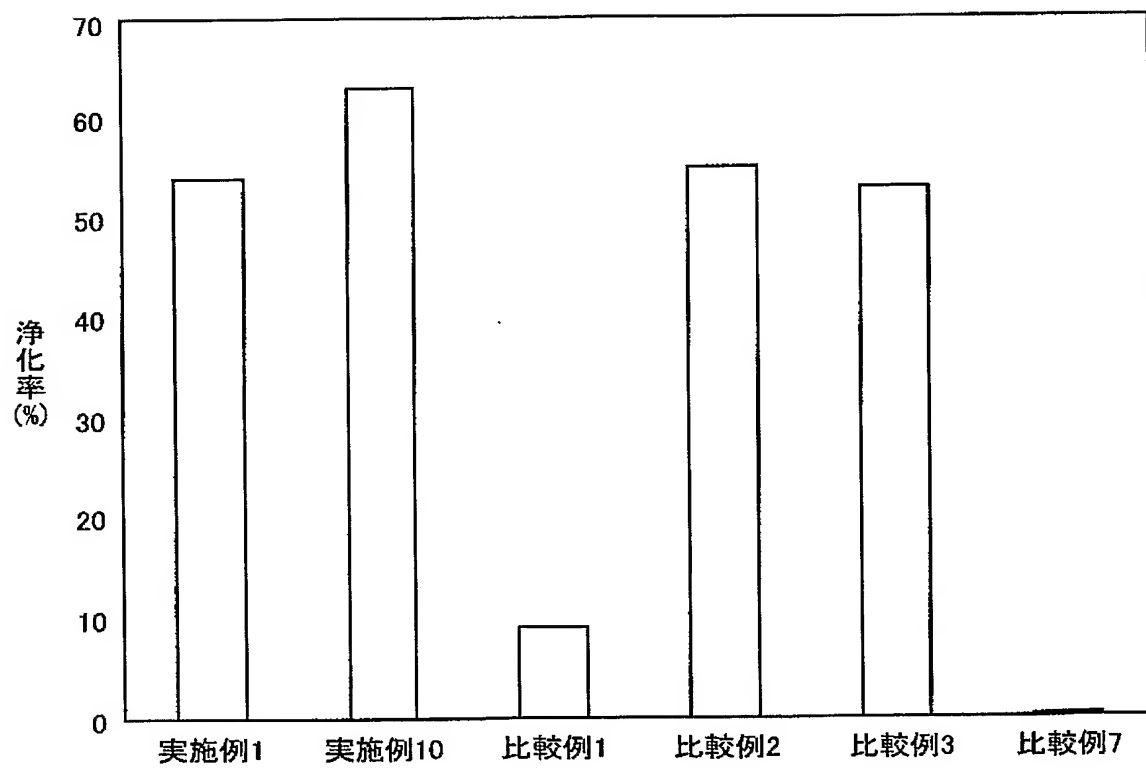


1 貴金属
2 遷移金属
3 多孔質担体

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属量を減らしても高い触媒活性を維持することができ、排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt 及び Au から選ばれる少なくとも一種以上の貴金属 A 1 と、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn から選ばれる少なくとも一種以上の遷移金属化合物 B 2 とを同一多孔質担体 3 上に担持してなり、一部又は全ての貴金属 A 1 と遷移金属化合物 B 2 とが複合物を形成していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
氏 名	日産自動車株式会社